

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-020410

(43)Date of publication of application : 24.01.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08J 5/06

C08K 3/00

C08K 5/00

C08K 7/04

(21)Application number : 2001-208931

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 10.07.2001

(72)Inventor : MIYOSHI NAOMI  
NATSUME NORIMITSU**(54) RESIN COMPOSITION FOR FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide both a resin composition for a fiber-reinforced composite material having excellent ignition resistance, flame retardance and moldability and the fiber-reinforced composite material.

**SOLUTION:** This resin composition for the fiber-reinforced composite material comprises a thermosetting resin and has a processible viscosity within the temperature range of 25-90° C and ≤400 kW/m<sup>2</sup> maximum exothermic rate of a cured product obtained by curing the resin composition during combustion. The fiber-reinforced composite material comprises the cured product of the resin composition and reinforcing fibers.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-20410  
(P2003-20410A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/06	C E Z	C 0 8 J 5/06	C E Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/00		5/00	
7/04		7/04	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-208931(P2001-208931)

(22) 出願日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 金属・複合材料の委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用をうけるもの)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 三好 直美

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 夏目 憲光

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料用樹脂組成物および繊維強化複合材料

(57) 【要約】

【課題】耐着火性、難燃性および成形性に優れた繊維強化複合材料用樹脂組成物および繊維強化複合材料を提供すること。

【解決手段】熱硬化性樹脂からなる樹脂組成物であって、25～90℃の温度範囲においてプロセス可能な粘度を有し、かつ該樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の燃焼時の最大発熱速度が400kW/m<sup>2</sup>以下である繊維強化複合材料用樹脂組成物。また、かかる樹脂組成物の硬化物と強化繊維からなる繊維強化複合材料である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱硬化性樹脂からなる樹脂組成物であって、25～90℃の温度範囲においてプロセス可能な粘度を有し、かつ該樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の燃焼時の最大発熱速度が400kW/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする繊維強化複合材料用樹脂組成物。

【請求項2】樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の燃焼時の煙濃度が150m<sup>-1</sup>以下であることを特徴とする請求項1に記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物。

【請求項3】熱硬化性からなる樹脂組成物が、フェノール樹脂、シアネートエステル樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン樹脂のうちの少なくとも1種を含んでなることを特徴とする請求項1または2に記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物。

【請求項4】樹脂組成物が、難燃剤を含んでなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物の硬化物と強化繊維からなることを特徴とする繊維強化複合材料。

【請求項6】繊維強化複合材料に対する繊維体積分率が10～85%であることを特徴とする請求項5に記載の繊維強化複合材料。

【請求項7】強化繊維が炭素繊維であることを特徴とする請求項5に記載の繊維強化複合材料。

【請求項8】炭素繊維の引張弾性率が200～700GPaであることを特徴とする請求項7に記載の繊維強化複合材料。

【請求項9】強化繊維にサイジング剤が0.01重量%～5重量%付着されてなることを特徴とする請求項5に記載の繊維強化複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性に優れた繊維強化複合材料用樹脂組成物および繊維強化複合材料に関するものである。更に詳しくは、航空機用構造材料、鉄道車両用構造材料をはじめとして、ゴルフシャフト、釣り竿等のスポーツ用途、その他一般産業用途に好適に適用しうる繊維強化複合材料用樹脂組成物および繊維強化複合材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】産業界では、現在使用されている複合材料に代替するより軽量、強靱で難燃性の高い複合材料が要求されている。例えば、航空宇宙産業では、金属に代わる構造用複合材料の利用について多くの研究がなされてきた。熱可塑性もしくは熱硬化性樹脂とガラスもしくは炭素繊維とを主体とする構造用複合材料は、比強度、比弾性率等の機械的強度に優れるため、ゴルフシャフトや釣り竿等のスポーツ用途や航空機用構造材料等に従来から現在まで広く使用され、良好な結果を得ている。

【0003】かかる複合材料を構成する樹脂には、流動性や耐熱性に優れる熱硬化性樹脂が用いられることが多く、熱硬化性樹脂には、強化繊維との接着性に優れること、成形性に優れること、高温、湿潤環境にあっても高度の機械的強度を発現することが必要とされる。高度の機械的強度を発現するためには、炭素繊維のみでなく樹脂の弾性率にも依存するため、弾性率の高い樹脂が望まれている。そのため熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ビスマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネートエステル樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などが用途に応じて使用されている。

【0004】鉄道車輛構体に代表される多くの用途においては、これまで用いられてきた材料よりさらに高い耐熱性、難燃性の材料が要望されている。特に、鉄道車輛構体では、まず着火しないことが重要であり、わが国では、電車の火災事故対策についての通達(昭和44年5月15日鉄運第81号)で、耐着火性の判定基準を定め、材料の耐着火性が求められている。

【0005】熱硬化性樹脂の難燃性を向上させる方法として、難燃剤を配合する方法が一般的である。熱硬化性樹脂の難燃剤として、最も一般的な物は難燃効果の高い臭素化合物などのハロゲン化合物である。しかし、ハロゲン化合物を含む樹脂組成物は、燃焼時にダイオキシンなど人体に有毒なガスを発生させる可能性が高いことがよく知られている。材料が燃焼する際に発生する煙や有毒ガスにより逃げ遅れなど二次災害防止の観点から、さらに、近年では、人体に対する安全性や環境への影響から、ダイオキシンフリー、ハロゲンフリー指向が強くなっており、ハロゲン化合物を含まずに難燃性を向上させることが必要となってきている。

【0006】ハロゲン化合物を含まずに難燃性を向上させる方法としては、特開平11-147965号公報にハロゲン化合物を含有しないエポキシ樹脂に金属酸化物を配合することにより、難燃性を向上させる方法が提案されているが、十分な難燃性を得るためには、大量の金属酸化物を配合する必要があるため、樹脂の粘度を高めてしまう。樹脂の粘度が高い場合、レジン・トランスファー・モールドイング法(以下、RTM法という)などを用いて繊維強化複合材料を成形する際、樹脂が強化繊維に充分含浸せず、ボイド等の欠陥が発生し、品位の優れた成形体が得られないといった問題が生じることがあった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、耐着火性、難燃性および成形性に優れた繊維強化複合材料用樹脂組成物およびそれを用いてなる繊維強化複合材料を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために次のような構成を有する。すなわち、熱硬

化性樹脂からなる樹脂組成物であって、25～90℃の温度範囲においてプロセス粘度を有し、かつ該樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の燃焼時の最大発熱速度が400kW/m<sup>2</sup>以下である繊維強化複合材料用樹脂組成物である。

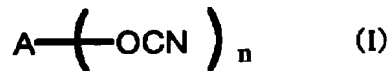
【0009】また、本発明は次の構成を有する。すなわち、かかる繊維強化複合材料用樹脂組成物の硬化物と強化繊維からなる繊維強化複合材料である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上記問題点に鑑み、鋭意検討の結果、特定の機能を有する樹脂組成物であれば、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。すなわち、該樹脂組成物が、25～90℃のいずれかの温度においてプロセス粘度を有し、かつ該樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の燃焼時の最大発熱速度が400kW/m<sup>2</sup>以下である樹脂組成物であれば、耐着火性、難燃性に優れた繊維強化複合材料を提供することができることを究明したものである。

【0011】本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物は熱硬化性樹脂からなる。熱硬化性樹脂としては、樹脂弾\*20

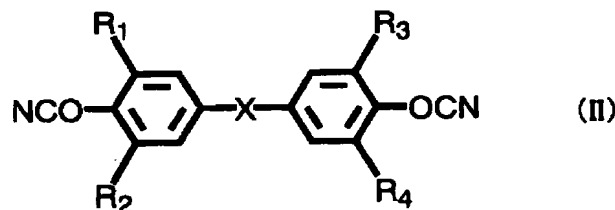
【化1】



【0015】(式中、nは1以上の整数、Aはn価の有機基である。)

構造式(I)で表されるシアネートエステル樹脂の具体例としては、1, 3-または1, 4-ジシアネートベンゼン、4, 4'-ジシアネートビフェニル、下記構造式\*30

【化2】



【0017】(上記式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>基は水素原子またはメチル基を表し互いに同一でも異っていてもよく、Xは2価の基であり、好ましいものとして炭素数1から4のアルキレン基、酸素(—O—)、もしくは2価イオウ(—S—)、スルホニル基(—SO<sub>2</sub>—)、カルボニル

\* 性率、耐熱性および難燃性の高いものが好ましく例えば、フェノール樹脂、シアネートエステル樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などが好ましく用いられる。

【0012】このうちフェノール樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドの縮合反応により得られる反応生成物であり、レゾール型フェノール系樹脂が挙げられる。このうち、作業性および作業環境面から水系レゾール型フェノール系樹脂が好ましく用いられる。フェノール樹脂は、硬化性を向上させるために、硬化剤と組み合わせても好ましく用いられる。フェノール樹脂用硬化剤としては、トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸、キシレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸や、エチレンジリコールホスフェートなどのリン酸エステル、リン酸や有機酸などが好ましく用いられる。

【0013】また本発明において好ましく用いることができるシアネートエステル樹脂は、式(I)で表される化合物である。

【0014】

【化1】

\* (II)で表されるようなオルト置換ジシアネートエステル、

【0016】

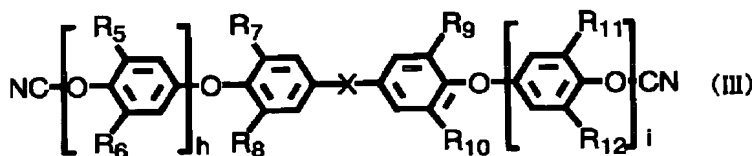
【化2】

40 基(—CO—)を表す。)

下記構造式(III)で表されるようなポリフェニレンオキシドシアネートエステル、

【0018】

【化3】

5  
【化3】

【0019】（上記式中、 $h$ は $h \geq 0$ を満たす整数、 $i$ は $i \geq 1$ を満たす整数、 $R_5 \sim R_{12}$ 基は水素原子またはメチル基を表し互いに同一でも異っていてもよく、 $X$ は2価の基であり、好ましいものとして炭素数1から4のアルキレン基、酸素（ $-O-$ ）、もしくは2価イオウ（ $-S-$ ）、スルホニル基（ $-SO_2-$ ）、カルボニル\*

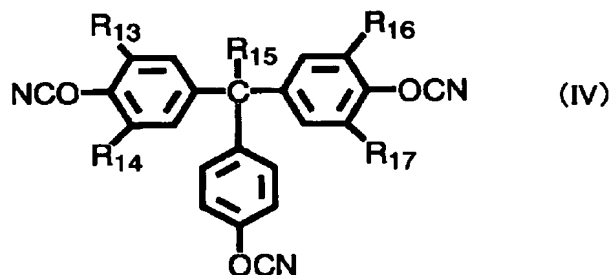
\*基（ $-CO-$ ）を表す。）

下記構造式（IV）で表されるようなトリシアネートエステル、

【0020】

【化4】

## 【化4】



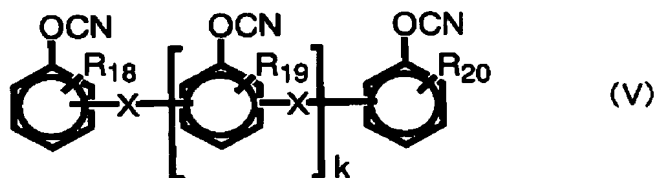
【0021】（上記式中、 $R_{13} \sim R_{17}$ 基は水素原子またはメチル基を表し互いに同一でも異なってもよい）  
下記構造式（V）で表されるようなポリシアネートエステル \*

\*テル、

【0022】

【化5】

## 【化5】



【0023】（上記式中、 $k$ は1以上の整数、 $R_{18} \sim R_{20}$ 基は、水素原子またはメチル基を表し、互いに同一でも異っていてもよく、 $X$ は2価の基であり、好ましいものとして炭素数1から4のアルキレン基、酸素（ $-O-$ ）、もしくは2価イオウ（ $-S-$ ）、スルホニル基（ $-SO_2-$ ）、カルボニル基（ $-CO-$ ）を表す。）  
が好ましく用いられる。

【0024】これらシアネートエステル樹脂のうち、成形性および耐熱性の観点からビス（4-シアネートフェニル）メタン、ビス（4-シアネートフェニル）エタン、2, 2-ビス（4-シアネートフェニル）プロパンが好ましく利用でき、この中でもさらに粘度が低く成形性が優れることから、ビス（4-シアネートフェニル）エタンがより好ましく用いられる。

【0025】シアネートエステル樹脂は、モノマーのみからなるものでも良いし、数分子が重合してオリゴマー

状態となっているものを含んでも良い。

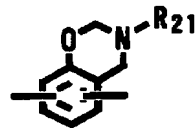
【0026】かかるシアネートエステル樹脂には、硬化性を向上させるために硬化剤を配合することができる。シアネートエステル樹脂用硬化剤としては金属配位型硬化剤や活性水素型硬化剤が好ましく用いられる。

【0027】かかるシアネートエステル樹脂に配合される金属配位型硬化剤としては、銅アセチルアセトナート、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸錫、ステアリン酸亜鉛ならびに鉄、コバルト、亜鉛、銅、マンガンおよびチタンとカテコールのような2座配位子とのキレート等を使用することができ、硬化性および成形性の観点から銅アセチルアセトナートを好ましく使用することができる。かかる金属配位型硬化剤の配合量は、該樹脂組成物の硬化性と安定性との両立の面から、シアネートエステル樹脂100重量部に対して0.001~10重量部と

することが好ましく、0.01～3重量部がより好ましい。

【0028】かかるシアネートエステル樹脂に配合される活性水素型硬化剤としては、フェノール類を配合することが好ましい。フェノール類としては、例えばフェノール性ヒドロキシル基を1個有する炭素原子が1～10個含まれるアルキル基を有するアルキルフェノールなど、フェノール性ヒドロキシル基を2個有するビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ビスフェノールZ、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、(フェニレンジイソプロピリデン)ビスフェノール、およびこれらのハロゲン置換体やアルキル置換体、フェノール性ヒドロキシル基を3個以上有するポリ\*

### 【化6】



(VI)

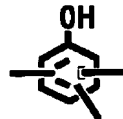
【0031】(式中、R<sub>21</sub>は、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数3～8の環状アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基であり、芳香環には、酸素原子が結合している炭素原子のオルソ位とパラ位の少なくとも一方の炭素原子に水素が結合している。)

※かかるベンゾオキサジン樹脂は、得られる複合材料の耐湿熱特性をさらに向上させる観点から、分子内に次構造式(VII)

【0032】

【化7】

### 【化7】



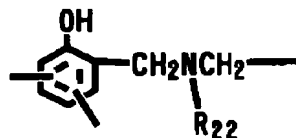
(VII)

【0033】で表される構造単位VIIを有しないものであるか、又は次式(1)を満足する範囲で構造単位VIIを有するものの少なくとも一方であるのが好ましい。

【0034】X<sub>1</sub>≥X<sub>2</sub>……(1)

X<sub>1</sub>: 分子内に存在する、次構造式(VIII)で表される★

### 【化8】



(VIII)

【0036】(式中、R<sub>22</sub>は、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数3～8の環状アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基である。)

本発明において、ベンゾオキサジン樹脂は、対応するフェノール、1級アミン及びホルムアルデヒド或いはその誘導体から、特許第2595437号公報、或いは特表

★構造単位VIIの個数

X<sub>2</sub>: 分子内に存在する、次構造式(VIII)で表されない構造単位VIIの個数

【0035】

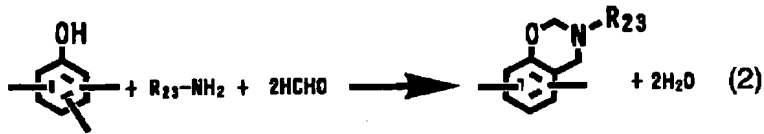
【化8】

平9-502452号公報に記載の方法に従って、次反応式(2)で示される反応経路により合成することができる。

【0037】

【化9】

9  
【化9】



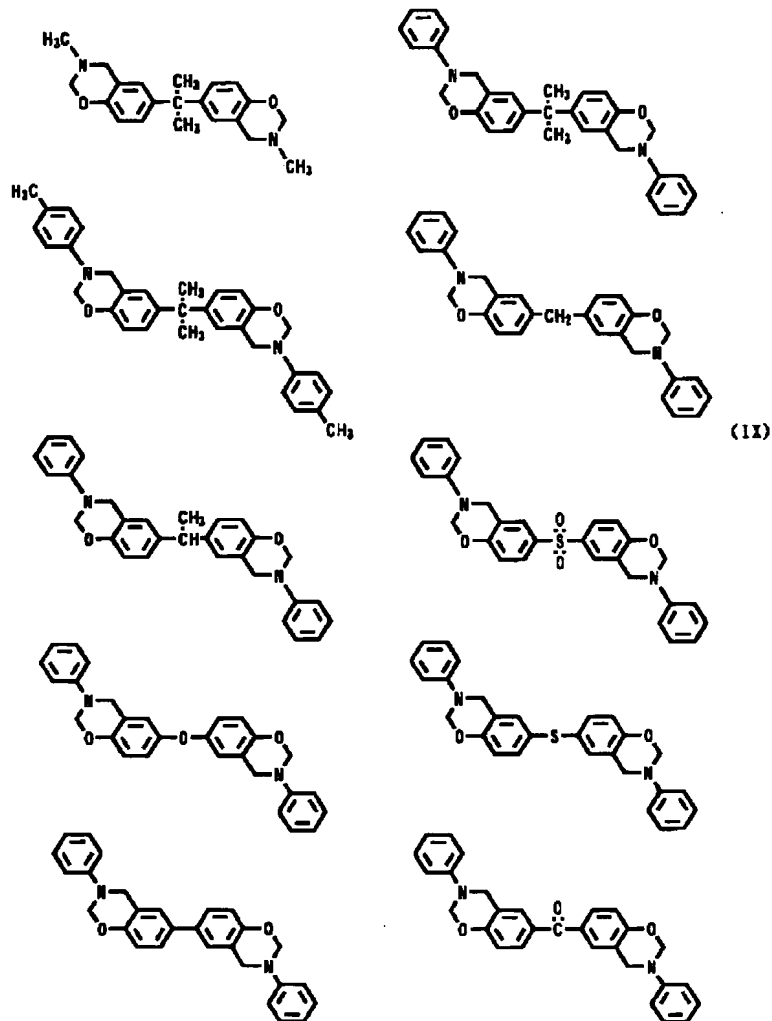
【0038】(式中、 $\text{R}_{23}$ は、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数3～8の環状アルキル基、フェニル基、又は置換フェニル基である。)

本発明において、ベンゾオキサジン樹脂としては、例えば\*

\*は次構造式(IX)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

10 【0039】

【化10】



【0040】ベンゾオキサジン樹脂は、モノマーのみからなるものでも良いし、数分子が重合してオリゴマー状態となっても良い。

【0041】かかるベンゾオキサジン樹脂には、ベンゾオキサジン樹脂用硬化剤や、該樹脂硬化用硬化助剤および/または硬化触媒を含ませるのがよい。これにより、

得られる複合材料中間体の取扱性や硬化性が向上し、機械物性に優れる繊維強化複合材料が得られるようになる。ベンゾオキサジン樹脂用の硬化剤としては、フェノール化合物やカルボン酸等の酸、或いはアミンを好ましく用いることができる。

50 【0042】また本発明において好ましく用いることが

できるエポキシ樹脂は、1分子あたり平均2個以上のエポキシ基を有する樹脂であり、特にアミン類、フェノール類、炭素炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

【0043】具体的には、アミン類を前駆体とするグリシジルアミン型エポキシ樹脂として、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾールの各種異性体が挙げられる。

【0044】テトラグリシジルアミノジフェニルメタンは航空機構造材としての複合材料用樹脂として耐熱性に優れるため好ましい。

【0045】フェノール類を前駆体とするエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂やフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂やレゾルシノール型エポキシ樹脂が挙げられる。炭素炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂にリン原子を含んでいるリン含有エポキシ樹脂も用いられる。また、これらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよいし、適宜配合して用いてもよいしモノエポキシ化合物を含有しても良い。グリシジルアミン型エポキシ樹脂とグリシジルーエーテル型エポキシ樹脂の組み合わせは、耐熱性、耐水性および作業性を併せ持つため好ましい。

【0046】これらのエポキシ樹脂は硬化剤と組み合わせて好ましく用いられる。これらのエポキシ樹脂組成物に使用される硬化剤としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミンのような活性水素を有する芳香族アミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、イソホロンジアミン、ビス(アミノメチル)ノルボルナン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ポリエチレンイミンのダイマー酸エステルのような活性水素を有する脂肪族アミン、これらの活性水素を有するアミンにエポキシ化合物、アクリロニトリル、フェノールとホルムアルデヒド、チオ尿素などの化合物を反応させて得られる変性アミン、ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールや1-置換イミダゾールのような活性水素を持たない第三アミン、ジシアンジアミド、テトラメチ

ルグアニジン、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルナジック酸無水物のようなカルボン酸無水物、アジピン酸ヒドラジドやナフタレンジカルボン酸ヒドラジドのようなポリカルボン酸ヒドラジド、ノボラック樹脂などのポリフェノール化合物、チオグリコール酸とポリオールのエステルのようなポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体、芳香族スルホニウム塩などが挙げられる。

10 【0047】これらの硬化剤には、硬化活性を高めるために適当な硬化助剤を組合わせることができる。好ましい例としては、ジシアンジアミドに、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素(DCMU)、3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-ビス(3,3-ジメチルウレイド)トルエンのような尿素誘導体を硬化助剤として組合わせる例、カルボン酸無水物やノボラック樹脂に第三アミンを硬化助剤として組合わせる例などが挙げられる。

20 【0048】本発明において、熱可塑性樹脂を樹脂組成物に含むことができる。特に、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性樹脂が好ましく使用される。このうち、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂がより好ましく用いられる。

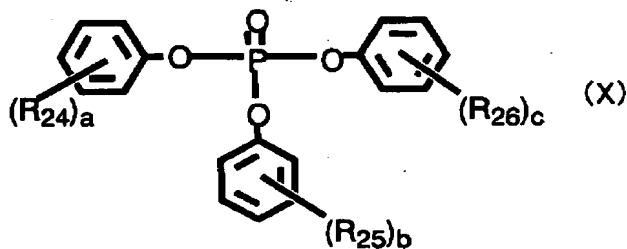
【0049】また、本発明においては、樹脂に難燃剤を配合して用いることもできる。難燃剤としては、有機系の難燃剤や無機系の難燃剤を用いることができる。特に、ハロゲンを含まない難燃剤が好ましく用いられる。有機系の難燃剤としては、赤リン、リン酸エステル、ホウ酸エステル、無水ホウ酸、重合性リン化合物モノマー等が好ましく用いられる。無機系の難燃剤としては、アンモニウム塩や、金属水酸化物などが好ましく用いられる。

【0050】本発明において用いることができるリン酸エステルのうち、分子中にリン原子を一つ有するリン酸エステルの具体例として、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェートのような脂肪族リン酸エステル、下記構造式(X)で表されるような芳香族リン酸エステルが挙げられる。

【0051】  
【化11】

13  
【化11】

14



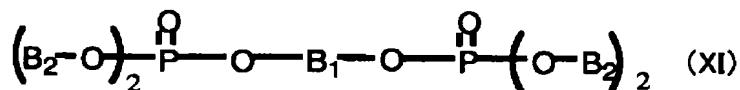
【0052】（式中a, b, cは1～5より選ばれる整数、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ は水素または炭素数が1から4の炭化水素基）本発明において用いることができるリン酸エステルのうち、下記構造式（XI）で示されるような分子中にリン原子を二つ有するリン酸エステル化合物の具体例と\*

\*しては、下記構造式（XII）で表されるような芳香族リン酸エステルが挙げられる。

【0053】

【化12】

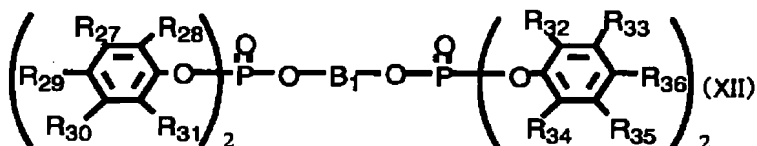
【化12】



【0054】

※ ※ 【化13】

【化13】

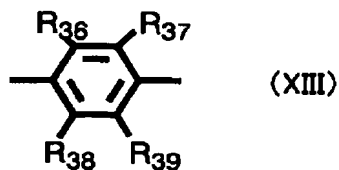


【0055】（式中、 $B_1$  は下記一般式（XIII）～（Xv）のいずれかで表される2価の有機基、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ は水素または炭素数が1から4の炭化水素基である。 ★

★ 【0056】

【化14】

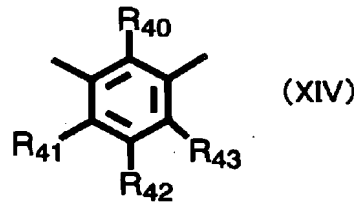
【化14】



【0057】

【化15】

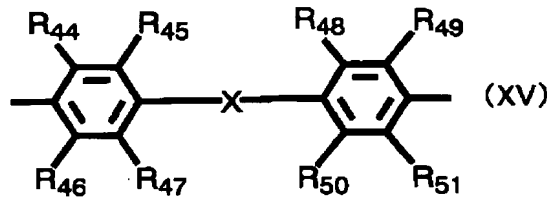
【化15】



【0058】

\*10\* 【化16】

【化16】



【0059】式中 $R_{40} \sim R_{43}$ は、水素原子または炭素数が1から4の炭化水素基であり互いに同一でも異なってもよい。 $X$ は炭素数1から4のアルキレン基を示す。）

これらのリン酸エステル化合物のうち、得られる硬化物が高い樹脂弾性率を有しながら難燃性も高くかつ、成形性も良好であるということから、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビスジフェニルホスフェート、ビスフェノールAビスジフェニルホスフェートなどが好ましく用いられる。

【0060】本発明において用いることができるホウ酸エステルとしては、より高い割合でホウ素を含むものが好ましく、具体的には、ポリボラート、例えばピボラート、無水ホウ酸が好ましく使用される。これらのホウ酸エステルは、樹脂組成物を火に当てる際のホウ素化合物中の含有ホウ素の揮発度を低減し、難燃性を向上させるのみならず、組成物中のホウ素-酸素結合が増大するために、ガラス形成度を高め、表面にガラスの膜を形成することにより大きな難燃性を与える効果を発揮する。

【0061】かかるホウ酸エステルであるピボラート ※40

【化17】



【0066】(式中、 $R_{52} \sim R_{54}$ は1~18個、好ましくは1~8個の炭素原子を有する基である)かかるホウ酸エステルの中でも、 $R_{52} \sim R_{54}$ が6~18個の炭素原子を有する第二または第三アルキル基あるいはアリール基であるものが好ましく使用される。そのような好ましいホウ酸エステルの一つは、ボルエステル5 (トリ-n-オクチルホウ酸、2.7重量%のホウ素を含んでい

※は、加熱した時に広い分解温度分布を有する。すなわち、それらは広い温度範囲にわたって、また高温において分解する傾向にある。これによりガラス形成作用を向上させ、表面にガラスの膜を形成することにより大きな難燃性を与える。そのような分解温度分布は、熱重量分析によって容易に決定することができる。

【0062】これは、狭い温度範囲で実質的に完全に分解または揮発する傾向にあり、結果としてボラートガスを生成する傾向が低減されることを示す、非常に狭い分解分布を有するホウ酸ブチルまたはホウ酸フェニル等のモノボラートの分解分布と際立って違うものである。

【0063】かかるホウ酸エステルとしては、分子中に、好ましくは、5~20重量%、より好ましくは5~8重量%のホウ素を含んでいるものがよい。ホウ素濃度が、5重量%以上であると、加熱に際しガラス形成作用を向上させ、樹脂組成物に添加するホウ酸エステルの全量を少なくさせるので好ましい。

【0064】かかるホウ酸エステルの中でも、下記構造式(XVI)で表されるホウ酸トリアルキルエステルが好ましく使用される。

【0065】

【化17】

る)である。

【0067】他の好ましいホウ酸エステルは、高ホウ素含有量になり易いジオールとホウ酸とから誘導されるものである。特に好ましいホウ酸エステルは、アルキレン基が2~8個の炭素原子を有するポリアルキレンピボラート、例えばボルエステル35、即ち、トリ(1,3-ブタンジオール)ピボラート(7.1重量%のホウ素を

含んでいる)、ポリエステル7、即ち、トリ(2-メチル-2,4-ペンタンジオール)ビスボラート(5.9重量%のホウ素を含んでいる)、およびポリエステル15、即ち、トリオクチレングリコールジボラート(4.76重量%のホウ素を含んでいる)である。

【0068】好ましい無水ホウ酸は、例えばポリエステル33、即ちヘキシレングリコール無水ホウ酸(7.5重量%のホウ素を含んでいる)である。

【0069】ポリビニルアルコールホウ酸エステルもホウ酸エステルとして好適に用いられる。

【0070】上述の「ポリエステル(BORESTER)」は商標であり、本発明で言及するポリエステル化合物類は、Rhodia社から市販されている。

【0071】これらホウ酸エステルや無水ホウ酸は、熱硬化性樹脂100重量部に対し、0.1~30重量部配合することが好ましい。ホウ酸エステルや無水ホウ酸の配合量が0.1重量部未満であると、得られる硬化物の難燃性が十分でないのが好ましくない。また配合量が30重量部を越えると、ガラス転移温度が低下するなど耐熱性が著しく低下する場合がある。得られる硬化物の難燃性と耐熱性の両立の面から、これらホウ酸エステルや無水ホウ酸は、熱硬化性樹脂100重量部に対し、1~20重量部配合することがさらに好ましい。

【0072】本発明において用いることができる重合性リン化合物モノマーとしては、ポリホスフォネート、アリルホスフォネート、ポリホスフェート、ホスフォネート型ポリオール等を用いることができる。

【0073】本発明において用いることができるアンモニウム塩としては、ホウ酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等が挙げられる。

【0074】本発明において用いることができる金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化スズ、水酸化ジルコニウム、ドーソナイト、アルミン酸カルシウム、メタホウ酸バリウム、ホウ酸亜鉛、ほう砂、カオリンクレイ、炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0075】また、本発明においては、その他添加剤として、難燃性を損なわない範囲においてエラストマーを用いることもできる。

【0076】本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物は、25℃~90℃においてプロセス粘度を有することを特徴とする。ここで、プロセス粘度とは、ハンドレイアップ法、フィラメントワインディング法(以下、FW法という)、ブルトルージョン法、RTM法、レジン・フィルム・インフュージョン法(以下、RFI法という)等の繊維強化複合材料の製造方法において、強化繊維に樹脂組成物を含浸させることができる粘度をいうものであり、好ましくは1mPa・s~1500mPa・sの範囲の粘度を有するものである。

樹脂組成物のプロセス粘度が、1mPa・s未満であると、得られる繊維強化複合材料に樹脂の未含浸部分が生じることがあるので好ましくない。また、1500mPa・sを越える粘度を示すと、強化繊維に樹脂組成物を含浸できないことがあるので好ましくない。樹脂組成物の粘度が高い場合、強化繊維に樹脂組成物を含浸する温度を上げれば、樹脂組成物の粘度を下げるができるが、この場合、強化繊維に樹脂組成物を含浸する途中で、ゲル化または硬化してしまい成形ができないことがあるので好ましくない。プロセス粘度は1mPa・s~1000mPa・sであればより好ましく、10mPa・s~500mPa・sであればさらに好ましい。

【0077】上述したプロセス粘度を有する本発明の樹脂組成物を強化繊維に含浸させる際に熱源として温水を使えるため好ましい。

【0078】本発明において、樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の燃焼時の最大発熱速度は、400kW/m<sup>2</sup>以下であることが必要である。最大発熱速度は、350kW/m<sup>2</sup>以下であれば好ましく、小さければ小さいほどより好ましく、0であればさらに好ましいが、0のものはまだ実現していない。燃焼時の最大発熱速度は、着火した後の火の燃え広がりやすさを反映しており、最大発熱速度が小さいほど難燃性が高いといえる。樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の燃焼時の最大発熱速度が、400kW/m<sup>2</sup>を越えると十分な耐着火性、難燃性を有する繊維強化複合材料を得ることができない場合があるので好ましくない。

【0079】本発明において、樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の燃焼時の煙濃度は150m<sup>-1</sup>以下であることが好ましい。また、120m<sup>-1</sup>以下であることがより好ましい。燃焼時の煙濃度は、着火した後の煙の発生量を反映しており、煙濃度が小さいほど難燃性が高いといえる。樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の燃焼時の煙濃度が150m<sup>-1</sup>を越えると十分な耐着火性、難燃性を有する繊維強化複合材料を得ることができない場合があるので好ましくない。

【0080】本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物を硬化させた硬化物と強化繊維を配合して繊維強化複合材料を得ることができるが、その際、強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、ナイロン繊維、炭化珪素繊維等を用いることができる。より高い力学特性を得るためにガラス繊維、炭素繊維が好ましく用いられ、炭素繊維がさらに好ましく用いられる。

【0081】強化繊維として炭素繊維を用いる場合には、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性と剛性を両立させるために炭素繊維の引張弾性率は200~700GPaであることが好ましい。200GPaより下回ると得られる繊維強化複合材料の比強度が低下し、結果とし

10

20

30

40

50

て得られる重量が大きくなるので好ましくない。700 GPaを越えたと得られる繊維強化複合材料がもろくなるので好ましくない。このような炭素繊維のなかでも、ストランド引張試験における引張伸度が1.5%以上の炭素繊維を用いることが、より耐衝撃性に優れた繊維強化複合材料が得られるため好ましく、引張伸度が1.7%以上の炭素繊維を用いることがより好ましい。

【0082】また、炭素繊維の引張強度は、好ましくは3000MPa以上、より好ましくは4000MPa以上、さらに好ましくは4500MPa以上であるのが良い。3000MPa未満であると、得られる複合材料の引張強度が不十分となり、高度の機械強度が要求される航空機用構造材料や鉄道車両用構造材料などへの適用が困難となることがあるので好ましくない。

【0083】強化繊維として、複数の強化繊維を組み合わせて使用することもできる。

【0084】また強化繊維には、サイジング剤を付着させることができるが、その付着量としては、0.01重量%~5重量%であることが好ましく、0.1重量%~3重量%であればより好ましい。サイジング剤の量が0.1重量%未満の場合、取扱性が悪くなり好ましくない。また、付着させるサイジング剤の量が5重量%を越えてしまうと着火性や難燃性を低下させてしまうおそれがあるため好ましくない。

【0085】強化繊維に付着させるサイジング剤としては、例えば特許第3003513号公報に記載されているものを用いることができる。これらのうち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテルなどのエポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアクリル酸付加物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のメタクリル酸付加物、不飽和ポリエステルなどの不飽和結合を有する化合物、およびポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ポリビニルホルマール、ポリテトラメチレンアジペート、ブタンエチレンオキサイド・ポリエチレンオキサイド付加物、ウレタン化合物などが好ましく用いられる。

【0086】強化繊維の形態や配列については特に限定されず、織物、不織布、マット、ニット、組み紐、一方方向ストランド、ロービング、チョップド等から適宜選択できるが、軽量、耐久性がより高い水準にある繊維強化複合材料を得るためには、強化繊維が、織物、一方方向ストランド、ロービング等連続繊維の形態であるのが良い。ここで、織物は従来公知の織物が適用できる。また、織物組織としては、縦糸に強化繊維、横糸に目ずれ防止のガラス繊維または有機繊維等を用いた一方方向織物、平織、綾織、絡み織、縐子織、のものを用いることができる。なお、織物に色艶等の美観が付与されること

から、織物の表面は炭素繊維からなる織物とするのが好ましい。

【0087】また、強化繊維の形態としてはプリフォームを適用することができる。ここで、プリフォームとは通常、長繊維の強化繊維からなる織物基布を積層したもの、またはこれをステッチ糸により縫合一体化したもの、あるいは立体織物・編組物などの繊維構造物を意味する。

【0088】本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物と強化繊維を配合して得られる繊維強化複合材料は、該繊維強化複合材料に対する繊維体積分率が、好ましくは10~85%、より好ましくは30~70%であるのがよい。10%未満であると、得られる複合材料の重量が過大となり、比強度、比弾性率に優れる繊維強化複合材料の利点が損なわれることがあるので好ましくなく、85%を越え、樹脂の含浸不良が生じ、得られる複合材料が、ボイドの多いものとなり易く、その機械強度が大きく低下することがあるので好ましくない。

【0089】本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物を硬化させた硬化物と強化繊維を配合して得られる繊維強化複合材料は、ハンドレイアップ法、FW法、ブルトルージョン法、RTM法、RFI法等の方法によって製造することができる。

【0090】ハンドレイアップ法は、強化繊維に樹脂を含浸させ、所定の枚数積層して中間体を得る方法である。FW法は、マンドレル等に樹脂を含浸せしめた繊維束を所定の方向に巻き付けて中間体を得る方法である。ブルトルージョン法は、強化繊維に樹脂を浸漬後、金型中で含浸させて中間体を得る方法である。RTM法は、型枠内に強化繊維を予め配置しておき、その後、樹脂を注入して中間体を得る方法である。RFI法は、予め強化繊維に樹脂を付着させたプリフォームを配置させる方法である。

【0091】こうして所定の形状とした中間体を加熱し、硬化させることで、繊維強化複合材料を得ることができる。

【0092】本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物の硬化物と強化繊維とからなる繊維強化複合材料は、強化繊維を一方方向に引き揃えたシート、リボン、クロス、テープなどの状態として、未硬化の繊維強化複合材料用樹脂組成物を含浸して得られる中間体である、いわゆるブリブレグとして複合材料成形用中間体を得た後、加熱、硬化させて得ることもできる。

【0093】ブリブレグは、樹脂を溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウェット法と、リリースペーパー上に樹脂をコーティングし、その上に強化繊維を引き揃え、加熱溶解した樹脂をロール或いはドクターブレード等で加圧含浸させ、その後、放冷するホットメルト法（ドライ法）によって製造することができる。ウェット法は、ガラス繊維織物からなるブリブレグに好適に使用

できる。

【0094】これら製造法は、目的とする複合材料の生産量、規模、或いは形状等により適宜使い分けられる。例えば、比較的、形状が複雑な複合材料を、短時間で大量生産する場合は、RTM法が適する。

【0095】また、これら製造法には、それぞれさらに好ましいプロセス粘度があり、例えば、RTM法では、10～1000mPa・s、ブルルーション法では、10～500mPa・sがそれぞれ好ましい。なお、樹脂の粘度は添加剤や希釈剤を配合したり、含浸温度を制御することで調整できる。

【0096】例えば、繊維強化複合材料をRTM法で製造する際、樹脂組成物の強化繊維への含浸性を確保するためには、樹脂組成物を注入する際の成型型の注入温度を高くし粘度を低下させることが有利であるが、注入温度が高過ぎる場合、注入中に樹脂組成物の硬化反応が進行して増粘あるいはゲル化することがある上、成型型や加熱設備等のコストが上昇し、経済性が悪化する。かかる観点から、注入温度は、25～90℃とするのが好ましく、25～50℃であればより好ましい。25℃未満であると、樹脂組成物の粘度が高く、成型型内への樹脂組成物の注入が困難になることがあり、90℃を越えると、樹脂組成物の粘度上昇が過大となり、短時間でゲル化が進行し、成形が困難となることがあるので好ましくない。

【0097】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例で用いた評価方法等は、以下に示す方法で行った。

#### (1) 樹脂未硬化物の物性測定

##### A. 粘度測定

未硬化の樹脂組成物の25℃における粘度を測定した。粘度計には、円錐—平板型回転粘度計TVE-30H（東機産業（株）製）を用いた。ローターには、1°34'×R24を用いた。

#### (2) 樹脂硬化物の物性測定

##### A. 発熱速度の測定

樹脂組成物をモールドに注入し、熱風乾燥機中でそれぞれの樹脂に適した硬化条件で硬化して厚さ3mmの樹脂硬化板を作製した。次に、幅50mm、長さ50mmの試験片を切り出し、コーンカロリメーター（株式会社東洋精機製作所製「コーンカロリメーターIII」）を用いて、ISO-5660-1に従い行った。

##### B. 煙濃度の測定

樹脂組成物をモールドに注入し、熱風乾燥機中でそれぞれの樹脂に適した硬化条件で硬化して厚さ3mmの樹脂硬化板を作製した。次に、幅50mm、長さ50mmの試験片を切り出し、コーンカロリメーター（株式会社東洋精機製作所製「コーンカロリメーターIII」）を用いて、ISO-5660-1に従い行った。

#### (3) 繊維強化複合材料の製造方法

成形用金型に、縦300mm、横300mm、高さ1mmの直方体のキャビティを備え、上部成型型と下部成型型よりなり、上部成型型の中央部に樹脂の注入口が備えられ、下部成型型の4つの角部に樹脂の注出口を有するものを用いた。

【0098】また、プリフォームには、以下のものを用いた。引張強度が3530MPa、引張弾性率が230GPa、伸びが1.3%、密度1.96g、フィラメント数3000の炭素繊維にビスフェノールA型エポキシ樹脂を1.2%サイジング剤として付着させたものを用いて、炭素繊維目付が198g/m<sup>2</sup>目付の平織り炭素繊維織物を作製し、これを、各辺が強化繊維と直行または平行となるようにカットした1辺280mmの正方形のものを5層重ねたものを用いた。

【0099】このプリフォームを成型型内にセットして型締めし、次に、真空減圧下、樹脂組成物を、真空減圧し、成型型内に注入した。

【0100】これを、それぞれの樹脂組成物に適した硬化条件で硬化させて、繊維強化複合材料を得た。

#### (4) 燃焼試験

電車の火災事故対策についての通達（昭和44年5月15日鉄運第81号、以下鉄運81号という）に準拠し、燃焼試験を行った。試料の厚みについては2mmとした。鉄運81号に規定の着火試験は次の内容からなる。B5判の試料を45°に傾斜させて保持し、試料下面の中心の垂直下25.4mmのところを容器の中心がくるように燃料容器を受台に乗せ、エチルアルコール0.5ccを入れて着火し、燃料が燃え尽きるまで放置する。燃焼性の判定はアルコールの燃焼中と燃焼後に分け、燃焼中は着火、着炎、発煙状態、炎の状態を観察し、燃焼後は、残炎、残じん、炭化、変形状態を調べる。上記観察結果が、例えば、「着火」あり、「着炎」あり、「煙」普通、「火勢」炎が試験片の上端を越えない、「残炎」なし、「残じん」なし、「炭化」試験片の上端に達する、「変形」縁に達する変形・局部的貫通であれば、その判定結果は「難燃性」となる。また、「着火」なし、「着炎」なし、「煙」僅少、「炭化」100mm以下の変色、「変形」100mm以下の表面的変形であれば、「不燃性」となる。尚、鉄運81号は、英著「プラスチックの難燃化—低発煙化と有害燃焼ガス対策」日刊工業新聞（1978年）及び西沢著「増補新版ポリマーの難燃化—その科学と実際技術」大成社（1992年）に詳説されている。

【0101】＜実施例1＞フェノール樹脂として、水系レゾール型フェノール樹脂（昭和高分子（株）製BR-240）100重量部、硬化触媒としてFRH-50（昭和高分子（株）製）10重量部を均一になるように混合し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物をモールドに注入し、熱風乾燥機中で120℃で30分、さらに15

0℃で50分さらに180℃で2時間加熱し、さらに100℃で86時間加熱し、厚さ3mmの樹脂硬化板を作製し、発熱速度と煙濃度を測定した。測定結果は表1に示した。樹脂未硬化物の粘度は上記樹脂組成物を用いて25℃における粘度を測定した。測定結果は表1に示した。また、上記の樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料の作製は、以下の通りに行った。成形用金型は、縦300mm、横300mm、高さ1mmの直方体のキャビティを備え、上部成型型と下部成型型よりなり、上部成型型の中央部に樹脂の注入口が備えられ、下部成型型の4つの角部に樹脂の注出口を有するものを用いた。

【0102】また、プリフォームには、引張強度が3530MPa、引張弾性率が230GPa、伸びが1.3%、密度1.96g、フィラメント数3000の炭素繊維にビスフェノールA型エポキシ樹脂を1.2%サイジング剤として付着させたものを用いて、炭素繊維目付が198g/m<sup>2</sup>目付の平織り炭素繊維織物を作製し、これを、各辺が強化繊維と直行または平行となるようにカットした1辺280mmの正方形のものを5層重ねたものを用いた。

【0103】このプリフォームを成型型内にセットして型締めし、次に、真空減圧下、上記の樹脂組成物を、真空減圧し、成型型内に注入した。

【0104】これを、熱風乾燥機中で120℃で30分加熱後、さらに150℃で50分、さらに180℃で2時間加熱し、さらに100℃で86時間加熱して繊維強化複合材料を得た。

【0105】この繊維強化複合材料を用いて、前記した方法に従い燃焼試験を行った。最大発熱速度は、400kW/m<sup>2</sup>より小さく、また煙濃度も150m<sup>-1</sup>より小さく、高い難燃性を示した。また、25℃における樹脂組成物の粘度はプロセス粘度を示し成形性も良好であった。さらに、鉄運81号による燃焼試験の規格において「不燃性」であった。

【0106】＜実施例2＞シアネートエステル樹脂としてビス(4-シアネートフェニル)エタン(旭チバ(株)製Arocy L-10)100重量部、有機金属化合物として銅アセチルアセトナート(東京化成工業(株)製)0.1重量部、活性素型触媒としてビスフェノールA(ナカライテスク製)を混合した後、キーエンス製攪拌装置HM-500を用いて攪拌しさらに、リン酸エステルとしてクレジルジフェニルホスフェート(大八化学工業(株)製)を20重量部加え攪拌し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い、樹脂硬化物を作製した。ここでの硬化温度は180℃、硬化時間は2時間とした。これらの発熱速度と煙濃度を測定し

た。樹脂未硬化物の粘度は上記樹脂組成物を用いて25℃での粘度を、実施例1に記載した方法に従い測定した。また、上記の樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料の作製は、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い行った。ここでの硬化温度は180℃、硬化時間は2時間とした。この繊維強化複合材料を用いて、前記した方法に従い燃焼試験を行った。測定結果を表1に示した。最大発熱速度は、400kW/m<sup>2</sup>より小さく、また煙濃度も150m<sup>-1</sup>より小さく高い難燃性を示した。また、25℃における樹脂組成物の粘度はプロセス粘度を示し成形性も良好であった。さらに、鉄運81号による燃焼試験の規格において「不燃性」であった。

＜実施例3＞ビスフェノールF型グリシジルエーテル型エポキシ樹脂(油化シェル(株)製、Ep807)100重量部に、ジアミノジフェニルメタン(和光純薬工業(株)製)49.6重量部を溶融混練した。これに、リン酸エステルとしてクレジルジフェニルホスフェート(大八化学工業(株)製)を30重量部加え攪拌し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い、樹脂硬化物を作製した。ここでの硬化温度は、180℃、硬化時間は2時間とした。これらの発熱速度と煙濃度を測定した。樹脂未硬化物の粘度は上記樹脂組成物を用いて70℃での粘度を、実施例1に記載した方法に従い測定した。

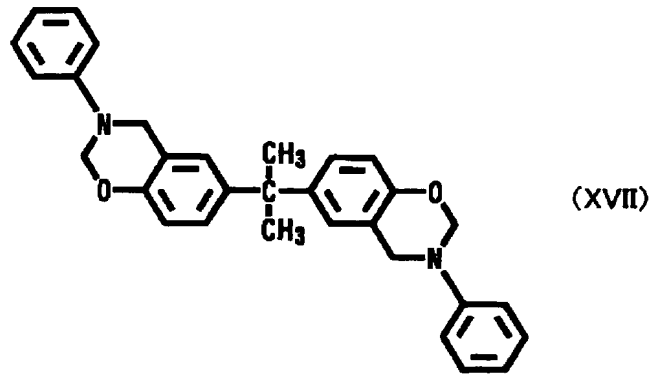
【0107】また、上記の樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料の作製は、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い行った。ここでの硬化温度は180℃、硬化時間は2時間とした。この繊維強化複合材料を用いて、前記した方法に従い燃焼試験を行った。測定結果を表1に示した。最大発熱速度は、400kW/m<sup>2</sup>より小さく、また煙濃度も150m<sup>-1</sup>より小さく高い難燃性を示した。また、70℃における樹脂組成物の粘度はプロセス粘度を有し成形性も良好であった。また、鉄運81号による燃焼試験の規格において「不燃性」であった。

＜実施例4＞溶媒を用いず、ビスフェノールAを228重量部、アニリンを186重量部、バラホルムアルデヒドを120重量部、それぞれフラスコに仕込み、油浴に浸しメカニカルスターラーで110～120℃で20分間攪拌して溶解させ、次いで130～140℃で20分間攪拌後、フラスコを氷浴で冷却して次構造式(xVII)で表されるベンゾオキサジン化合物を合成した。

【0108】

【化18】

25  
【化18】



【0109】次に、このベンゾオキサジン化合物70重量部にビスフェノールF型グリシジルエーテル型エポキシ樹脂（E p 8 0 7、油化シェル（株）製）を30重量部、さらにリン酸エステルとしてクレジルジフェニルホスフェート（大八化学工業（株）製）を23重量部加え攪拌し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い、樹脂硬化物を作製した。ここでの硬化温度は、200℃、硬化時間は2時間とした。これらの発熱速度と煙濃度を測定した。樹脂未硬化物の粘度は上記樹脂組成物を用いて70℃での粘度を、実施例1に記載した方法に従い測定した。

【0110】また、上記の樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料の作製は、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い行った。ここでの硬化温度は200℃、硬化時間は2時間とした。この繊維強化複合材料を用いて、前記した方法に従い燃焼試験を行った。測定結果を表1に示した。最大発熱速度は、400kW/m<sup>2</sup>より小さく、また煙濃度も150m<sup>-1</sup>より小さく高い難燃性を示した。また、70℃における樹脂組成物の粘度はプロセス粘度を示し成形性も良好であった。また、鉄運81号による燃焼試験の規格において「不燃性」であった。

<比較例1>フェノール樹脂として、水系レゾール型フェノール樹脂（昭和高分子（株）製BRL-240）を80重量部、ポリエチレングリコール（和光純薬工業（株）製、PEG4000）20重量部をキーエンス製攪拌装置HM-500を用いて均一になるように混合し、さらに硬化触媒としてFRH-50（昭和高分子（株）製）10重量部を加え攪拌し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1に記載した方法に従い、樹脂硬化物を作製した。これらの発熱速度と煙濃度を測定した。樹脂未硬化物の粘度は上記樹脂組成物を用いて25℃での粘度を、実施例1に記載した方法に従い測定した。最大発熱速度は、400kW/m<sup>2</sup>より大きく、また煙濃度も150m<sup>-1</sup>より大きく、実施例1～4に比べて難燃性は低かった。

【0111】また、上記の樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料の作製は、実施例1に記載した方法に従い行った。樹脂組成物の粘度が高く成形が困難なため、樹脂組成物の温度を上げ粘度を下げて成形を行おうとしたが、成形途中で樹脂がゲル化したため繊維強化複合材料を得ることができなかった。また、以降の測定も行うことができなかった。

<比較例2>シアネートエステル化合物としてビス（4-シアネートフェニル）エタン（旭チバ（株）製A r o c y L-10）100重量部、有機金属化合物として銅アセチルアセトナート（東京化成工業（株）製）0.1重量部を混合した後、活性素型触媒としてビスフェノールA（ナカライテスク製）を混合した後、キーエンス製攪拌装置HM-500を用いて攪拌し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い、樹脂硬化物を作製した。ここでの硬化温度は180℃、硬化時間は2時間とした。これらの発熱速度と煙濃度を測定した。樹脂未硬化物の粘度は上記樹脂組成物を用いて25℃での粘度を、実施例1に記載した方法に従い測定した。

【0112】また、上記の樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料の作製は、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い行った。ここでの硬化温度は180℃、硬化時間は2時間とした。この繊維強化複合材料を用いて、前記した方法に従い燃焼試験を行った。測定結果を表1に示した。最大発熱速度は、400kW/m<sup>2</sup>より大きく、また煙濃度も150m<sup>-1</sup>より大きく実施例1～4に比べて難燃性は低かった。また、鉄運81号による燃焼試験の規格において「極難燃性」であった。

<比較例3>ビスフェノールF型グリシジルエーテル型エポキシ樹脂（油化シェル（株）製、E p 8 0 7）100重量部に、ジアミノジフェニルメタン（和光純薬工業（株）製）49.6重量部を溶解混練し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い、樹脂硬化物を作製した。ここでの硬化温度は、180℃、硬化時間は2時間とした。これらの発熱速度と煙濃度を測定した。樹脂未

硬化物の粘度は上記樹脂組成物を用いて70℃での粘度を、実施例1に記載した方法に従い測定した。

【0113】また、上記の樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料の作製は、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い行った。ここでの硬化温度は180℃、硬化時間は2時間とした。この繊維強化複合材料を用いて、前記した方法に従い燃焼試験を行った。測定結果を表1に示した。最大発熱速度は、400kW/m<sup>2</sup>より大きく、また煙濃度も150m<sup>-1</sup>よりかなり大きく実施例1～4に比べて難燃性は低かった。また、鉄運

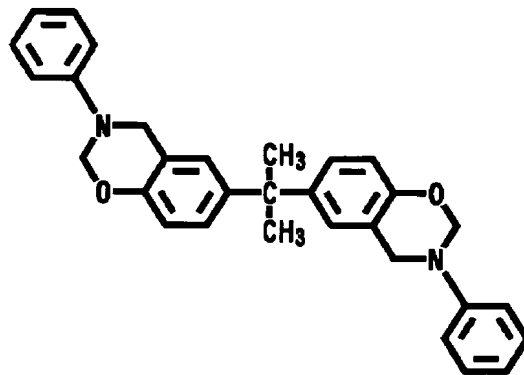
＊た。

<比較例4>溶媒を用いず、ビスフェノールAを228重量部、アニリンを186重量部、バラホルムアルデヒドを120重量部、それぞれフラスコに仕込み、油浴に浸しメカニカルスターラーで110～120℃で20分間攪拌して溶解させ、次いで130～140℃で20分間攪拌後、フラスコを氷浴で冷却して次構造式(XVII)で表されるベンゾオキサジン化合物を合成した。

【0114】

【化19】

【化19】



(XVII)

【0115】次に、このベンゾオキサジン化合物70重量部にビスフェノールF型グリシジルエーテル型エポキシ樹脂(Ep807、油化シェル(株)製)を30重量部、加え攪拌し樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い、樹脂硬化物を作製した。ここでの硬化温度は、200℃、硬化時間は2時間とした。これらの発熱速度と煙濃度を測定した。樹脂未硬化物の粘度は上記樹脂組成物を用いて70℃での粘度を、実施例1に記載した方法に従い測定した。

【0116】また、上記の樹脂組成物を用いた繊維強化

複合材料の作製は、硬化温度と硬化時間以外は実施例1に記載した方法に従い行った。ここでの硬化温度は200℃、硬化時間は2時間とした。この繊維強化複合材料を用いて、前記した方法に従い燃焼試験を行った。測定結果を表1に示した。最大発熱速度は、400kW/m<sup>2</sup>より大きく、また煙濃度も150m<sup>-1</sup>より大きく実施例1～4に比べて難燃性は低かった。また、鉄運81号による燃焼試験の規格において「極難燃性」であった。以上の測定結果を表1に示した。

【0117】

【表1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂組成	無硬化性樹脂	フェノール樹脂 <sup>®</sup> BRL-240 <sup>®</sup>	0	0	0	0	80	0	0
		ジタ-115 <sup>®</sup> 樹脂 <sup>®</sup> Arcoy 110 <sup>®</sup>	0	100	0	0	0	100	0
		エポキシ樹脂 <sup>®</sup> Ep807 <sup>®</sup>	0	0	100	30	0	0	100
		化学式(VII)で表されるベンゾオキサン化合物	0	0	0	70	0	0	0
	硬化剤	9,9'-ジビニルフルoren-2,2'-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)エタン	0	20	30	23	0	0	0
硬化剤		フェノール樹脂用硬化剤	10	0	0	0	25	0	0
		金属配位型硬化剤	0	0.1	0	0	0	0.1	0
		活性酸素型硬化剤	0	3	0	0	0	3	0
		エポキシ樹脂用硬化剤	0	0	49.5	0	0	0	49.6
その他		ポリエチレングリコール	0	0	0	0	20	0	0
		PEG4000 <sup>®</sup>	0	0	0	0	20	0	0
未硬化の樹脂組成物の粘度	粘度測定温度 (°C)	25	25	70	70	25	25	70	70
	粘度 (mPa・s)	400	65	700	750	2300	90	900	950
	最大発熱速度 (W/m <sup>2</sup> )	320	350	390	385	620	670	1300	750
	燃焼速度 (m <sup>2</sup> /s)	120	135	140	135	350	380	500	400
	着火	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
鉄線81号による燃焼性試験結果	着火	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	煙	僅少	僅少	僅少	僅少	僅少	少ない	普通	少ない
	残炭	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	炭化	60mm	70mm	80mm	70mm	70mm	70mm	試験片の 上端に到達	70mm
	変形	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
判定 (鉄線81号)		不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃	不燃

【0118】

【発明の効果】本発明によれば、耐着火性、難燃性に優れた繊維強化複合材料用樹脂組成物および繊維強化複合材料を提供することができる。

【0119】また、本発明の繊維強化複合材料用樹脂組

40 成物の硬化物と強化繊維を配合して得られる繊維強化複合材料は、高度の耐湿熱特性、比強度、比弾性率が要求される航空機用構造材料、衛星用構造材料、鉄道車両用構造材料およびスポーツ用品の用途として特に好適に使用することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB10 AB34 AC05  
AD11 AD13 AD23 AE07 AF01  
AF02 AF06 AF11 AF17 AK05  
AL01 AL02 AL05  
4J002 AA021 CC031 CD001 CM001  
DA016 DA057 DE077 DE097  
DE147 DE237 DG007 DH047  
DH057 DJ037 DK007 EW047  
EY017 FA046 FD016 FD137  
GC00 GN00